

УДК 621.762.2 : 620.22-419.8 : 66.091.3

DOI [dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-69-74](http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-69-74)

## ПОЛУЧЕНИЕ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ NiAl МЕТОДОМ СВС ИЗ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ

© 2015 г. **В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, А. Рахимова,  
А.И. Логачева, Е.А. Левашов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва

ОАО «Композит», г. Королев

*Статья поступила в редакцию 23.04.15 г., подписана в печать 05.05.15 г.*

С использованием методов оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов, лазерной дифракции исследовано влияние параметров механического активирования (МА) на структуру и фазовый состав реакционных смесей Ni–Al, а также образующихся из них при последующем самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) продуктов. Определены оптимальные режимы МА реакционных смесей и условия синтеза пористых спеков. Выбраны специальные функциональные добавки нанопорошков  $Al_2O_3$ , BN и WC, которые увеличивают пористость спеков и облегчают последующее измельчение, и определено их количество. Выявлено, что наиболее эффективно способствуют разрушению частиц NiAl добавки нитрида бора и карбида вольфрама. Получены субмикронные порошки с наноблочной структурой на основе NiAl.

**Ключевые слова:** механическое активирование (МА), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), интерметаллиды, субмикронный порошок, функциональные добавки.

The influence of parameters of mechanical activation (MA) on the structure and phase composition of the Ni–Al reaction mixtures as well as the products that are formed from them during the subsequent self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is investigated using optical and electron microscopy, X-ray structural analysis, electron probe microanalysis, and laser diffraction. Optimal MA modes of reaction mixtures and optimal synthesis conditions of porous cakes are determined. Special functional additives of  $Al_2O_3$ , BN, and WC powders, which increase the cake porosity and facilitate the subsequent grinding, are selected; and their amount is determined. It is revealed that boron nitride and tungsten carbide additives most efficiently promote the destruction of NiAl particles. Submicron powders with the NiAl-based nanoblock structure are prepared.

**Keywords:** mechanical activation (MA), self-propagating high-temperature synthesis (SHS), intermetallic compounds, submicron powder, functional additives.

## Введение

Развитие базисных отраслей промышленности, определяющих технический прогресс, в основном зависит от создания новых конструкционных мате-

риалов, среди которых в настоящее время ведущее место занимают интерметаллиды. Интерметаллические соединения никеля отличаются высокими

*Левашов Е.А. — докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.*

*Курбаткина В.В. — канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник НУЦ СВС. E-mail: vvkurb@mail.ru.*

*Пацера Е.И. — канд. техн. наук, науч. сотрудник НУЦ СВС. E-mail: patsera\_yevgeniy@mail.ru.*

*Рахимова А. — магистрант кафедры ПМиФП МИСиС. E-mail: tiffany\_1993@mail.ru.*

*Логачева А.И. — канд. техн. наук, начальник отдела ОАО «Композит» (141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: info@compozit-mv.ru.*

жаростойкостью и жаропрочностью, являются основой ряда конструкционных материалов для ракетной, газотурбинной и атомной техники [1–4].

Сплавы на основе NiAl обладают ценными физико-химическими и механическими свойствами, имеют лучшую обрабатываемость по сравнению с керамическими материалами, являются коррозионно-стойкими, в чем значительно превосходят обычные металлы. Интерес к этим сплавам обусловлен прежде всего такими свойствами, как высокие жаропрочность (вплоть до  $0,7\text{--}0,8 t_{\text{пл}}$ ), жаростойкость (до  $1100^\circ\text{C}$ ) и низкая плотность, что приводит к значительной удельной прочности. Основным недостатком многих интерметаллидов является их хрупкость при комнатной и высоких температурах, обусловленная многими причинами, одна из которых — структурная и фазовая неоднородность [1, 4, 5].

Обычно интерметаллиды получают путем переплава в вакууме (дугового, электронно-лучевого, индукционного, бестигельного) или с помощью порошковой металлургии (прессование с последующим спеканием или горячим изостатическим прессованием). Основными недостатками этих методов являются низкая производительность и высокие энергозатраты, а получаемых материалов — химическая и структурная неоднородность. При использовании технологий порошковой металлургии в качестве исходного сырья служат порошки интерметаллидов, получаемые различными методами, включая механическое легирование [1, 5–12]. Основной проблемой при этом является пористость спеченных изделий, так как температура спекания ниже температуры плавления соединения.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет устранить недостатки традиционных способов получения интерметаллидов, такие как длительные выдержки при высокой температуре и многостадийность процессов, загрязнение продуктами побочных реакций и примесями, большие энергетические и материальные затраты. Особенностью реакций образования интерметаллических соединений из элементов являются сравнительно низкий тепловой эффект и невысокие адиабатические температуры по сравнению с другими СВС-системами [3, 4]. Из-за этого некоторые смеси для синтеза интерметаллидов оказываются не способными гореть при комнатной температуре.

Вероятное решение проблемы получения однородного по фазовому составу материала надо искать

в применении методов механического легирования (МЛ) или предварительного механического активирования (МА) исходных порошковых смесей. Обзор работ [7, 9–14], посвященных этой теме, показал, что МЛ широко используется для получения порошков интерметаллидов, в том числе и наноструктурных. Однако при всей кажущейся простоте этого метода получение узкофракционных порошков заданных фазового состава и дисперсности является сложной задачей.

При длительном измельчении размер кристаллитов уменьшается до некоторого предела, который определяется природой обрабатываемых компонентов, типом и мощностью оборудования и лимитирует возможности получения заданной структуры [4, 6, 7, 9, 14]. Длительная обработка в мельницах приводит к загрязнению обрабатываемого порошка примесями контейнерных и размольных материалов, что негативно сказывается на их свойствах. Поэтому СВС с предварительной кратковременной интенсивной обработкой (МА) для повышения реакционной способности за счет структурной трансформации шихты и накопления механической энергии в виде дефектов структуры является наиболее предпочтительным способом [6, 7, 13–15].

Для современных технологий получения изделий, таких как искровое плазменное спекание (SPS) или селективное лазерное спекание (SLS), требуются узкофракционные порошки размером в несколько микрон. Металломатричные композиты, полученные с применением механического активирования и последующего СВС, имеют более высокий уровень физико-механических свойств по сравнению с материалами близкого состава, приготовленными традиционными методами [13, 14].

Целью данного исследования было получение субмикронных порошков и наноструктурированных гранул на основе NiAl с использованием метода СВС с предварительной МА смесей Ni–Al.

## Методика исследования

Состав реакционной смеси рассчитывали исходя из условия образования интерметаллида NiAl (Ni–31,5%Al). В качестве исходных реагентов использовали порошки карбонильного никеля марки ПНК-ОТ2 и алюминия — ПА-4. В качестве модификаторов структуры в реакционные смеси вводили функциональные добавки нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BN и WC в количестве от 0,1 до 5,0 мас. %.

Механическое активирование смесей проводили в планетарной мельнице марки МПП-1 при следующих технологических параметрах: рабочий объем барабана —  $400 \text{ см}^3$ ; центробежное ускорение по его оси —  $280 \text{ м/с}^2$ ; соотношение масс шаров и шихты 10:1. Смесей Ni—Al готовили в планетарной мельнице по режимам механического активирования, исключающим образование продуктов синтеза в барабанах мельницы. Процесс СВС МА-смесей осуществляли в режиме послойного горения, после чего образовавшиеся пористые спеки измельчали до нужного размера.

Оптимизацию условий МА, обеспечивающих наибольшее тепловыделение в волне горения и получение однофазного интерметаллида NiAl, проводили при использовании быстродействующего калориметра сжигания БКС-4 по методике [13].

Размер частиц порошка измеряли на приборе Analysette 22 MicroTec plus фирмы «FRITSCH». Принцип его действия основан на дифракции лазерных лучей. Прибор оснащен 2 полупроводниковыми лазерами с излучением зеленого и красного цветов, что позволяет измерять частицы в широком диапазоне их размеров (от 80 нм до 2 мм). Точность метода составляет  $\pm 2,0 \%$

Структуру и состав фаз реакционных смесей и СВС-продуктов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) S-3400N «Hitachi», оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) NORAN. Фазовый состав продуктов горения изучали методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) с использованием монокроматического  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съемка велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 10\div 110^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$  при экспозиции на каждую точку 4 с. Полученные спектры обрабатывались с использованием картотеки JCPDS.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

Зависимость количества выделяющегося тепла ( $Q$ ) от времени МА ( $\tau$ ) проходит через максимум (рис. 1). Наибольшая скорость тепловыделения при соотношении масс шаров и материала  $M_{\text{ш}} : M_{\text{см}} = 10 : 1$  достигается при  $\tau_{\text{МА}} = 300 \text{ с}$  (5 мин).

При дальнейшем увеличении времени МА происходит снижение  $Q$ . Первоначальный ее рост был связан с увеличением реакционной поверхности за счет увеличения площади контактов между частицами

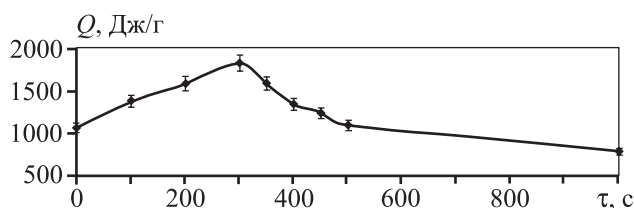


Рис. 1. Зависимость количества выделяющегося тепла при горении шихты Ni—31,5%Al от времени МА

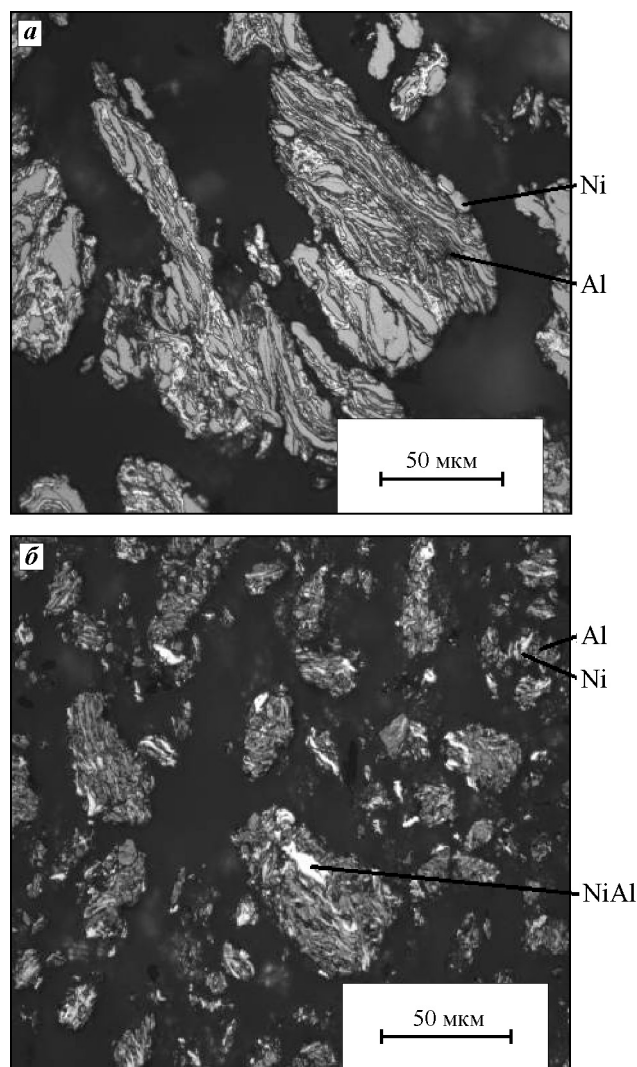


Рис. 2. Микроструктуры шихты Ni—31,5%Al после МА в течение 300 с (а) и 600 с (б)

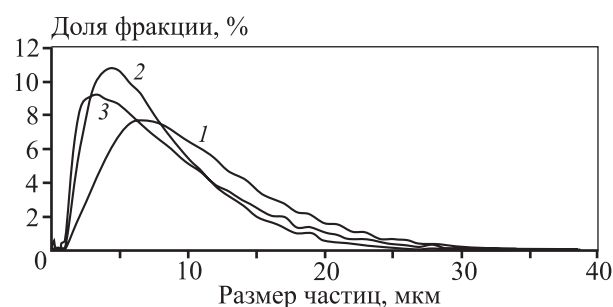
(рис. 2, а), а также накоплением энергии МА в виде дефектов структуры и, как следствие, повышением степени реагирования и тепловыделения. Уменьшение  $Q$  при  $\tau_{\text{МА}} > 5 \text{ мин}$  обусловлено образованием фазы NiAl в барабанах мельницы (см. рис. 2, б).

Исследования структуры образцов продуктов синтеза проводили на смесях Ni—31,5%Al, акти-

вированных в мельнице МПП-1 в течение 5 мин. В этих условиях в СВС-реакторе в атмосфере аргона образуется однофазный пористый продукт с размером зерна 20–70 мкм. По данным микроанализа разброс по содержанию никеля и алюминия в зернах не превышает 0,5 %. Остатков исходных реагентов и других алюминидов никеля методами РФА, ЭДС и СЭМ не обнаружено.

Для увеличения дисперсности порошков алюминидов никеля в шихту были введены специальные добавки нанопорошков  $Al_2O_3$ , BN и WC, которые должны предотвращать рост зерен в синтезируемом материале. Однако они требуют дополнительного тепла на свой нагрев, что влияет на теплосодержание реакционной смеси, понижает температуру и скорость горения основной СВС-реакции, а следовательно, сказывается на составе и структуре целевого продукта горения. Поэтому были проведены эксперименты по определению количества добавок и их влиянию на состав и структуру синтезируемых порошков интерметаллидов.

Как показали наши исследования, введение 0,1 % нанопорошка  $Al_2O_3$  в исходную шихту сильно влияет на фазовый состав образующегося продукта. После синтеза МА-смеси в режиме послойного горения в аргоне количество кислорода увеличивается до 2,0 %, в то время как до СВС оно не превышало 0,4 %. Очевидно, это обусловлено тем, что оксидная пленка на поверхности никелевых частиц в волне горения восстанавливается алюминием и повышает содержание оксидов в продуктах горения. При времени МА 5 мин РФА не выявил присутствия



**Рис. 3.** Влияние модификаторов на гранулометрический состав порошков на основе NiAl  
1 – NiAl; 2 – NiAl + 0,1%BN; 3 – NiAl + 5%WC

оксида алюминия (см. таблицу). Это может быть связано с тем, что оксидная пленка на поверхности частиц порошка никеля очень тонкая, а значит, образующиеся частицы оксидов очень мелкие и не обнаруживаются РФА, но их можно увидеть методом СЭМ при больших увеличениях. Поэтому повышение содержания оксида алюминия нецелесообразно.

Фазовый состав синтезированных образцов с содержанием 0,1 % BN из активированной в течение 5 мин смеси соответствует 100 %-ному NiAl. На рентгенограммах не выявлены отражения, отвечающие BN, так как его количество невелико. Кроме того, нитрид бора является твердой смазкой, которая легко измельчается до аморфного состояния в процессе МА. Повышение содержания BN приводит к увеличению доли исходных компонентов никеля и алюминия в продукте синтеза: при 0,5 % BN на рентгенограммах отмечаются следы Ni и Al,

#### Фазовый состав продуктов синтеза МА-смесей Ni–31,5%Al

Состав исходной шихты, %	$\tau_{МА}$ , мин	Синтезированный продукт	Мас. доля, %	Периоды, Å	Размер ОКР, Å	Микродеформация, %
NiAl (type B2)	—	NiAl (type B2)	100	$a = 2,875$	$275 \pm 30$	$0,16 \pm 0,06$
NiAl + 0,1 $Al_2O_3$	5	NiAl (type B2)	100	$a = 2,885$	$251 \pm 50$	$0,64 \pm 0,02$
NiAl + 0,1BN	5	NiAl (type B2)	100	$a = 2,886$	$259 \pm 40$	$0,19 \pm 0,02$
NiAl + 0,5BN	5	NiAl (type B2)*	100	$a = 2,884$	$217 \pm 30$	$0,65 \pm 0,07$
NiAl + 1,0BN	5	NiAl (type B2)	84	$a = 2,875$	$203 \pm 30$	$0,64 \pm 0,07$
		Ni (type A1)	13	$a = 3,524$		
		Al (type A1)	3	$a = 4,033$		
NiAl + 5,0WC	5	NiAl (type B2)	95	$a = 2,873$	$244 \pm 30$	$0,64 \pm 0,06$
		WC (type Bh)	5	$a = 2,903$		
				$c = 2,836$		

\* Присутствует небольшое количество второй фазы.

а при 1,0 % BN в образцах присутствуют ~13 % Ni и ~3 % Al.

Нанопорошок карбида вольфрама в количестве 5 %, как и BN, не растворяется в NiAl (см. таблицу). Фазовый состав синтезируемого продукта соответствует NiAl + 5%WC. Следует отметить, что добавка WC увеличивает пористость синтезированного спека на 10–20 %, что облегчает последующее измель-

чение, а также повышает выход годного на ~5–10 % за счет уменьшения налипания шихты на шары и стенки барабана.

Как уже говорилось выше, после СВС порошков из МА-смесей получают пористые спеки с крупным размером зерна интерметаллидной фазы (~20–70 мкм), которые необходимо измельчить до нужного размера. На рис. 3 представлены результаты исследования гранулометрического состава синтезированных образцов с добавками и без них после помола в одинаковых условиях.

В спеке NiAl после обработки в МПП-1 все частицы имеют размер менее 42 мкм (рис. 3, кр. 1), а доля фракции менее 5 мкм составляет 20 %. Введение в состав NiAl гексагонального нитрида бора в количестве 0,1 % положительно влияет на измельчение (кр. 2): все частицы также менее 42 мкм, средний их размер 5 мкм, а доля фракции менее 14 мкм составляет 90 %. Очевидно, BN располагается по границам зерен, что способствует разрушению частиц.

Аналогично, но более сильно, на размер частиц влияет добавка карбида вольфрама: средний размер порошинок уменьшается до уровня 3–4 мкм (см. рис. 3, кр. 3), а доля фракции менее 12 мкм составляет 90 %. Все частицы в этом порошке не превышают 38 мкм.

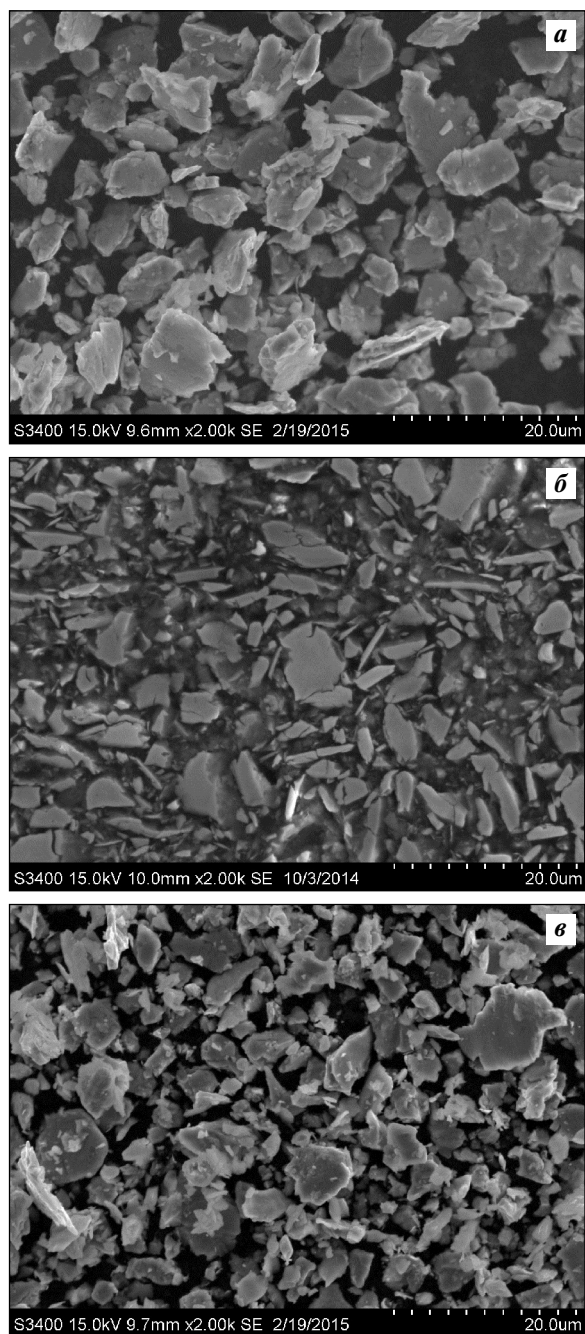
Структуры порошков NiAl с модификаторами после размолва представлены на рис. 4. Видно, что в них присутствуют крупные частицы, хотя их доля невелика. По данным рентгеноструктурного анализа во всех порошках размер наноблоков после измельчения составляет 20–30 нм.

## Заключение

Установлено, что в результате СВС МА-смесей получают пористые спеки с размером зерна 20–70 мкм и наноблочной (менее 30 нм) структурой интерметаллидной фазы.

Специальные функциональные добавки (BN, WC), введенные в шихту, блокируют рост зерен в волне горения при остывании продуктов синтеза, увеличивают пористость спеков и облегчают последующее измельчение. В результате получают субмикронные порошки с наноблочной структурой на основе интерметаллида NiAl.

*Authors gratefully acknowledge the support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of Federal Target Program on Priority Directions of R&D in 2014–2020 (agreement 14.578.21.0040, project RFMEFI57814X0040).*



**Рис. 4.** Микроструктуры порошков NiAl после измельчения в одинаковых условиях  
а – NiAl; б – NiAl + 0,1% BN; в – NiAl + 5 %WC

## Литература

1. Косицын С.В. Сплавы и покрытия на основе моноалюмида никеля. Екатеринбург: УРО РАН, 2008.
2. Талако Т.Л., Витязь П.А., Лецко А.И., Григорьева Т.Ф., Ляхов Н.З., Яковлева М.С. Нанокмпозиционные порошки «интерметаллид/оксид», получаемые методом механоактивируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2011. Т. 9, № 4. С. 971—977.
3. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В. и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: ИД МИСиС, 2011.
4. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение, 2007.
5. Витязь П.А., Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. Механические сплавы на основе алюминия и меди. Минск: Беларуская навука, 1998.
6. Хайнике Ф. Трибохимия / Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
7. Smolyakov V.K., Lapshin O.V., Boldyrev V.V. Mechanochemical synthesis of nanosize products in heterogeneous systems // Macroscopic kinetics. 2008. Vol. 17, № 1. P. 20—29.
8. Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Колесниченко К.В. Влияние предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2000. № 6. С. 61—67.
9. Касимцев А.В., Жигунов В.В. Фазовые и структурные превращения при получении порошков интерметаллидов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2009. № 3. С. 5—12.
10. Benjamin J.S., Volin T.E. The mechanism of mechanical alloying // Metal. Trans. 1974. Vol. 5, № 8. P. 1929—1934.
11. Koch C.C. Materials synthesis by mechanical alloying // Ann. Rev. Mater. Sci. 1989. Vol. 19. P. 121—143.
12. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progr. Mater. Sci. 2001. Vol. 46, № 1—2. P. 1—184.
13. Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Mechanoactivation of SHS // Combustion of Heterogeneous Systems: Fundamentals and Applications for Materials Synthesis / Eds. A.S. Mukasyan, K.S. Martirosyan. Transworld Research Network. Kerala, India, 2007. P. 131—141.
14. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Параллель, 2008.
15. Рогачев А.С., Кочетов Н.А., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Бернар Ф. Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных смесей. Ч. 1. Высокоскоростная микровидеосъемка // Физика горения, взрыва. 2006. Т. 42, № 4. С. 61—70.